



Дейбук В.Г.

Дейбук В.Г., доктор фіз.-мат. наук., професор^{1,2}

¹Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна
e-mail: v.deibuk@chnu.edu.ua

ФАЗОВА СТАБІЛЬНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ТОНКИХ ПЛІВОК $ZnSb-SnTe$

У статті теоретично досліджено фазову стабільність тонких плівок псевдобінарних напівпровідникових сплавів $ZnSb-SnTe$. Отримані $T - x$ фазові діаграми дозволили передбачити існування широкого інтервалу незмішуваності. Врахування малих внутрішніх напружень та впливу кварцової підкладки не призвело до істотних змін фазової діаграми залежно від товщини плівки. Показано, що процеси спінодального розпаду, спричинені відпадом при $T = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$ у сплавах $(ZnSb)_{1-x}(SnTe)_x$ при $x = 0.27$, призводять до мікроструктурної еволюції з утворенням виділень металевої фази $SnSb$. Цей факт добре узгоджується з експериментальними дослідженнями розглянутих тонких плівок і є причиною різкого зростання коефіцієнта потужності до $3383\text{ мкВт}/(\text{м}^2\text{К}^2)$ при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Описані процеси рекристалізації є основним механізмом високих термоелектричних характеристик цього матеріалу. Бібл. 20, рис. 3.

Ключові слова: тонкі плівки, термоелектричні матеріали, спінодальний розпад, фазова стабільність.

Вступ

Останнім часом все більший інтерес викликають екологічні методи прямого перетворення теплової енергії в електричну [1, 2, 19]. До них належить термоелектричне перетворення на основі відомого ефекту Зеебека. Цей метод характеризується відсутністю шкідливих виділень, компактністю та високою надійністю пристроїв, а також широким діапазоном робочих температур [1, 2]. Добре відомі об'ємні напівпровідникові термоелектричні матеріали, такі як $Bi-Te-Sb$, $SnSe-SnTe$, $PbTe$, $Si-Ge$, $Ge-Te$, $ZnSb-CdSb$ [1, 3] та ін., поряд з високою ефективністю, мають також декілька істотних недоліків, пов'язаних з термодинамічною нестабільністю при температурах вище $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, що призводить до обмеженого практичного використання. Водночас тонкоплівкові термоелектричні матеріали [4–6] відносно легко синтезуються на різноманітних підкладках, мають низьку вартість і вагу, що дозволяє широко використовувати їх для якісних мініатюрних пристроїв. Термоелектричні перетворювачі будуть особливо ефективними для живлення пристроїв Інтернету речей, утилізації теплових викидів від автомобілів, ТЕС тощо.

Системи напівпровідникових сплавів утворюють клас перспективних термоелектричних матеріалів з високими показниками добротності [1].

$$ZT = S^2 \frac{\sigma T}{k}, \quad (1)$$

де T – абсолютна температура, а три транспортні параметри (S , σ , k) взаємозалежні, що робить розробку матеріалів з високим ZT складним завданням.

За останні десять років прогрес у досягненні максимального значення ZT у напівпровідникових матеріалах у різних температурних областях досить істотний і значною мірою зумовлений підвищеною увагою до тонкоплівкових мікроелектронних термоелектричних пристроїв. Зокрема, в області низьких температур (тобто до 500 K), що особливо актуально для гнучкої інтегральної електроніки та різноманітних комп'ютерних застосувань [6, 20].

Нещодавно було показано [7], що добротність сплавів $ZnSb-SnTe$ може збільшитись за рахунок утворення нанорозмірних виділень $SnSb$, які збільшують коефіцієнт потужності ($PF = S^2\sigma$) при 300 °C більш ніж у 7.7 рази. Чіткий фазовий перехід ізолятор-метал (IMT) був експериментально продемонстрований при складі $SnTe$ $x = 0.27$ за допомогою теплових флуктуацій і еволюції мікроструктури тонких плівок $(ZnSb)_{1-x}(SnTe)_x$.

Дане дослідження має на меті дослідити термодинаміку змішування такої системи. Крім того, необхідно також оцінити вплив ефектів деформації в плівках через невідповідність ґраток сплаву та підкладки в області незмішуваності.

Аналіз змішуваності псевдо бінарних систем $ZnSb-SnTe$

Для термодинамічного опису псевдобінарних твердих розчинів розглянемо вільну енергію перемішування Гіббса. (ΔG) [8]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2)$$

де ΔH – ентальпія змішування, T – абсолютна температура, ΔS – ентропія змішування, яка в наближенні регулярного твердого розчину може бути записана [18]:

$$\Delta S = -R\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\}. \quad (3)$$

Для опису ентальпії змішування найчастіше використовують дві моделі – модель регулярного розчину та модель «дельта-параметра решітки» (DLP) [9]. Відомо, що модель регулярного розчину добре описує термодинамічні властивості рідкої фази і має обмеження для випадку твердої фази, оскільки параметри взаємодії в моделі регулярного розчину залежать від складу сплаву (x).

У моделі DLP ентальпія змішування ΔH залежить лише від параметра ґратки (a), тому передбачається, що різниця між розмірами атомів, які мають спільну підґратку, є вирішальним фактором, який контролює вільну енергію змішування. Добре розроблені першопринципні методи є набагато складнішими і, як не дивно, не дають принципово кращих результатів [9]. Модель DLP — це напівемпірична модель для розрахунку фазових діаграм напівпровідників, яка була випробувана в багатьох напівпровідникових системах. Вона заснована на моделі Філіпса-Ван Вехтена [8], яка пов'язує енергію забороненої зони з довжиною ковалентного зв'язку в кожному кристалі в -2.5-му ступені. Подібним чином Стрінгфеллоу [9] пов'язав енергію атомізації ΔH^{at} з параметром решітки для III-V, II-VI, IV, оксиду та інших напівпровідникових сплавів, прийнявши співвідношення

$$\Delta H^{at} = K(a_0)^{-2.5}$$

Для твердого розчину $(ZnSb)_{1-x}(SnTe)_x$ ΔH можна записати у вигляді [5, 8]:

$$\Delta H = E(\text{alloy}) - xE(BC) - (1-x)E(AC) = \Omega x(1-x), \quad (4)$$

$$\Omega = K \frac{\Delta a^2}{a_{avg}^{4.5}}, \quad (5)$$

де K – параметр моделі, a_{avg} – усереднений параметр ґратки, Δa – різниця між параметрами ґратки сполук твердого розчину.

Оскільки параметри ґратки компонентів досліджуваного твердого розчину *ZnSb-SnTe* досить близькі [11-14], твердий розчин можна вважати практично ідеальним, а параметр взаємодії Ω та ентальпія змішування ΔH мають додатні значення. Тому твердий розчин буде зазнавати спінодального розпаду за умови, що крива залежності вільної енергії від складу має точку перегину. Саму лінію спінодалі важко виміряти експериментально, тому її часто апроксимують хімічною спінодаллю, яка задається геометричним місцем точок $\partial^2 G / \partial x^2 = 0$ [5, 8]. Продуктами спінодального розпаду є два твердих розчини різного складу. Критерій стійкості псевдобінарних сплавів можна записати як $\partial^2 G / \partial x^2 > 0$. Область нестабільності визначається як геометричне місце точок, для яких виконується умова $\partial^2 G / \partial x^2 = 0$.

Фазова діаграма температура–склад *ZnSb-SnTe* (рис. 1) містить розрив змішуваності: область, де *ZnSb* і *SnTe* не розчиняються один в одному, і багата на *ZnSb* фаза може випадати з нанопреципітатів *SnSb* під час процесу кристалізації. Твердий розчин може бути нестабільним або метастабільним у межах розриву змішуваності щодо розділення фаз; межа між цими двома областями називається спінодальною лінією. За межами спінодалі твердий розчин є метастабільним, а розділення фаз відбувається за механізмом зародження та росту.

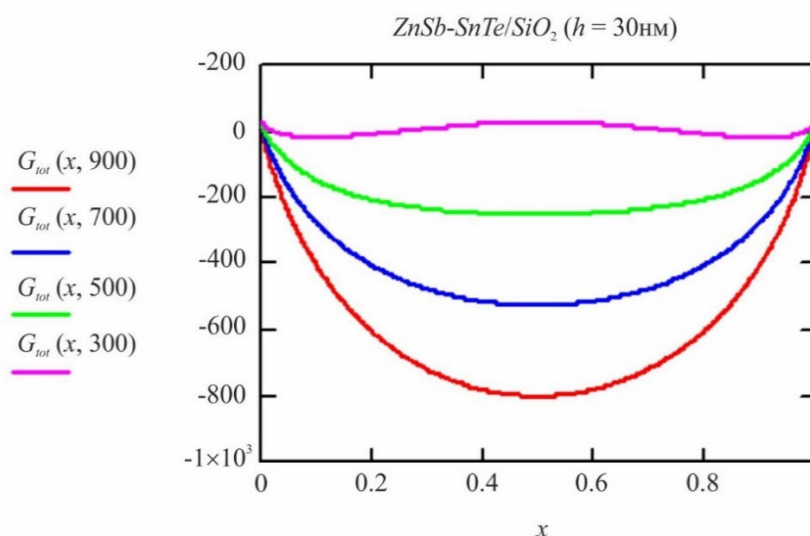


Рис. 1. Вільна енергія змішування Гіббса ΔG тонких плівок *ZnSb-SnTe* як функція складу x *SnTe* при $T = 300, 500, 700$, та 900 K.

Вільна енергія Гіббса утворення твердих розчинів *ZnSb-SnTe* суттєво відрізняється від ідеальної форми, змінюючи знак зі зміною складу x . Існування додатної області залежності $\Delta G(x)$ може призвести до розкладання твердого розчину в певному інтервалі температур нижче критичної T_c . Для об'ємного твердого розчину, крім хімічної частини вільної енергії, необхідно взяти до уваги також пружну складову, що впливає з вимоги когерентного спряження фаз з урахуванням кристалічної анізотропії [8, 9]. Усередині спінодалі твердий розчин нестійкий, і фазовий поділ відбувається внаслідок спінодального розпаду. Схематичне зображення проміжку незмішуваності показано на рис. 2.

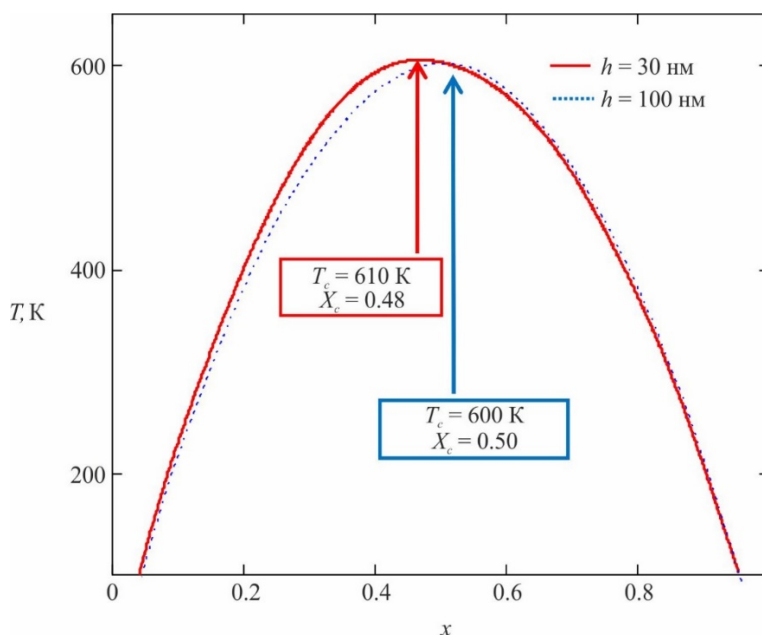


Рис. 2. Розраховані спінодальні криві тонких плівок ZnSb-SnTe/SiO₂ товщиною 30 нм (червона крива) та 100 нм (блакитна пунктирна крива).

Розрахована фазова діаграма (T - x) системи сплаву ZnSb-SnTe, що містить MG (нестабільний твердий розчин). Нанопреципітати SnSb, які експериментально спостерігаються в ZnSb-SnTe, є наслідком хімічної термодинаміки змішування в цій системі [7].

Врахування пружної енергії при спінодальному розпаді тонких плівок ZnSb-SnTe/SiO₂

Для об'ємного твердого розчину, крім хімічної, необхідно враховувати пружну складову вільної енергії. Коли сплав має форму тонкої епітаксійної плівки і термодинамічний процес включає утворення дислокацій невідповідності, у плівці виникають двовісні деформації розтягу та стиску ε внаслідок невідповідності між постійними ґратки сплаву (a_{alloy}) та матеріалу підкладки (a_{sub}): $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$.

У загальному випадку енергію пружної деформації одиниці об'єму деформованої плівки можна записати у вигляді [10]:

$$E_s = \frac{1}{2} (\sigma_x \varepsilon_x + \sigma_y \varepsilon_y + \sigma_z \varepsilon_z + \tau_{xy} \gamma_{xy} + \tau_{yz} \gamma_{yz} + \tau_{xz} \gamma_{xz}), \quad (6)$$

де $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ – нормальні напружки; $\tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{xz}$ – напружки зсуву; $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ – нормальні деформації; $\gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{xz}$ – деформації зсуву. Зазвичай вважається, що при епітаксiальному рості через невідповідність між постійними ґратки підкладки-плівка виникають лише нормальні деформації та напружки вздовж двох перпендикулярних осей у площині плівки (001).

Враховуючи зв'язок між нормальними деформаціями та напруженнями на основі закону Гука, отримуємо:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= c_{11}\varepsilon_x + c_{12}\varepsilon_y + c_{13}\varepsilon_z \\ \sigma_y &= c_{12}\varepsilon_x + c_{22}\varepsilon_y + c_{23}\varepsilon_z \end{aligned}, \quad (7)$$

де у випадку однакової симетрії матеріалу плівки та підкладки компоненти відносної деформації

$$\varepsilon_x = \frac{a_{\text{alloy}} - a_{\text{sub}}}{a_{\text{sub}}}, \quad \varepsilon_y = \frac{b_{\text{alloy}} - b_{\text{sub}}}{b_{\text{sub}}}. \quad (8)$$

Для орторомбічних кристалів матриця пружних модулів містить дев'ять незалежних компонент [5, 12, 13]:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Компоненти тензору напруги перпендикулярному до площини плівки напрямку (z) можуть бути записані:

$$\sigma_z = c_{13}\varepsilon_x + c_{23}\varepsilon_y + c_{33}\varepsilon_z. \quad (10)$$

Беручи до уваги той факт, що для вільного ростового напрямку плівки $\sigma_z = 0$, із (10) отримаємо:

$$\varepsilon_z = -\frac{C_{13}}{C_{33}}\varepsilon_x - \frac{C_{23}}{C_{33}}\varepsilon_y. \quad (11)$$

Таким чином, для енергії пружної деформації одиниці об'єму епітаксимальної плівки (6), з урахуванням (10) – (11) можна записати:

$$E_s = \frac{1}{2}(\sigma_x\varepsilon_x + \sigma_y\varepsilon_y) = \frac{1}{2}\left(\left(c_{11} - \frac{c_{13}^2}{c_{33}}\right)\varepsilon_x^2 + \left(c_{22} - \frac{c_{23}^2}{c_{33}}\right)\varepsilon_y^2 + 2\left(c_{12} - \frac{c_{13}c_{23}}{c_{33}}\right)\varepsilon_x\varepsilon_y\right). \quad (12)$$

У свою чергу повна вільна енергія Гіббса системи, що приходить на одиницю об'єму, є сумою хімічної енергії (ΔG) та пружної складової енергії (E_s):

$$G = N_v\Delta G + E_s \quad (13)$$

де N_v – кількість молей одиниці об'єму однорідного твердого розчину до розкладання. Аналіз вільної енергії Гіббса як функції складу твердого розчину та товщини плівки разом із критерієм стабільності дозволяє розрахувати межі розчинності. Параметри, використані для розрахунків, взяті з [18]. Залежність постійних ґратки від складу x враховували за правилом Вегарда, яке виконується для напівпровідникових твердих розчинів $(\text{ZnSb})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ [7].

Описана ситуація спостерігається лише у випадку, коли товщина плівки (h) менша за критичну товщину (h_c). За умови $h > h_c$ у плівці відбуваються процеси пластичної релаксації з утворенням дислокацій невідповідності, причому чим товща плівка, тим менша її деформація [15 – 18]. Для визначення впливу цих ефектів на термодинамічну стійкість досліджуваних твердих розчинів зазначимо, що згідно з моделлю балансу сил, що діють на дислокації, можна записати:

$$\varepsilon_z = A / h, \quad (14)$$

тобто зі збільшенням товщини епітаксійної плівки величина відносної деформації зменшується і плівка поступово релаксує. Параметр A знайдемо з умови неперервності функції $\varepsilon(h)$ у точці $h = h_c$, тоді отримаємо

$$A = \varepsilon_{z \max} h_c. \quad (15)$$

Більшість напівпровідникових гетероепітаксій вирощуються на поверхні (001) підкладки, тому буде розглядатися саме така орієнтація. Теоретичний вираз для критичної товщини h_c можна отримати на основі двох різних наближень, відомих як теорії рівноваги критичної товщини [15]. Перше наближення ґрунтується на принципі мінімуму енергії та було вперше запропоновано Франком і Ван дер Мерве. Остання, відома як теорія балансу сил, належить Метьюзу і Блейкслі [16]. У наших розрахунках була використана модель балансу сил, у якій критичну товщину епішару можна оцінити згідно з [16]:

$$h_c = \left(\frac{b}{\varepsilon_m} \right) \frac{1}{8\pi(1+\nu)} \left[\ln \left(\alpha \frac{h_c}{b} \right) + \beta \right], \quad (16)$$

де ν – коефіцієнт Пуассона, b – модуль вектора Бюргерса (Рис. 3). Оскільки в напівпровідникових шарах 60° дислокації невідповідності найчастіше зустрічаються в площині (001), вектор Бюргерса можна записати як $(a_{\text{avg}}/2) < 110 >$ [8, 9]. Напруження в області центру дислокації занадто високі, щоб їх коректно описати в рамках лінійної теорії пружності, тому ми ввели феноменологічний параметр β як міру цього відхилення.

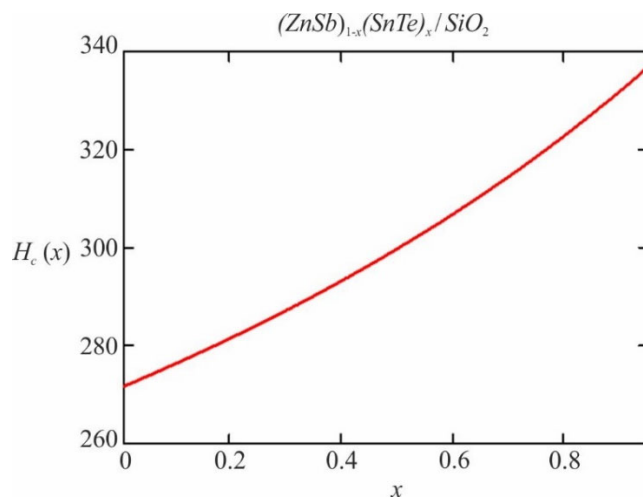


Рис. 3. Композиційна залежність критичної товщини h_c , Å тонких плівок ZnSb-SnTe/SiO₂.

Повернемося до фазових $T - x$ діаграм псевдобінарних тонких плівок ZnSb-SnTe/SiO₂. На рис. 2 наведено результати розрахунків для плівок товщиною 30 та 100 нм на підкладці SiO₂, що відповідає умовам експерименту [7]. Як видно з наших розрахунків, зі збільшенням товщини плівки критична температура спінодального розпаду знижується, і спінодаль набуває більш симетричної кривої. Зокрема, при $h = 30$ нм $T_c = 610$ К, $x_c = 0.48$; при $h = 100$ нм $T_c = 600$ К, $x_c = 0.5$. Водночас відпал плівок при ~ 225 °С призводить до початку розкладання сплаву ($x = 0.27$) з утворенням фази SnSb.

Як впливає з експериментальних досліджень [7], у високому коефіцієнті потужності 3383 мВт/(м²К⁻¹) при 300 °С основною рушійною силою разом з переходом діелектрик-метал виявилось утворення нанопреципітатів металевої фази SnSb, що передбачено нашими розрахунками.

Висновки

На основі термодинамічного аналізу досліджено фазову стабільність плівок псевдобінарних напівпровідникових сплавів ZnSb-SnTe. Отримані $T - x$ фазові діаграми дозволили передбачити існування широкого інтервалу незмішуваності. Врахування малих внутрішніх напружень та впливу кварцової підкладки не призвело до істотних змін фазової діаграми залежно від товщини плівки. Процеси спінодального розпаду $(\text{ZnSb})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ внаслідок відпалу при $T = 225^\circ\text{C}$ у сплавах при $x = 0.27$ призводять до мікроструктурної еволюції з утворенням виділень металевої фази SnSb, що узгоджується з експериментальними дослідженнями. Останнє є причиною різкого зростання коефіцієнта потужності до $3383 \text{ мкВт}/(\text{м}^{-1}\text{K}^{-1})$ при 300°C , а описані процеси рекристалізації є основним механізмом високих термоелектричних характеристик цього матеріалу.

Автор вдячний академіку Л.І. Анатичуку за схвалення теми дослідження та інтерес до роботи. Дана робота частково підтримується e-COST Action CA20116.

Список використаних джерел

1. Anatyshuk L.I. and Vikhor L.N. *Thermoelectricity, vol. 4 Functionally Graded Thermoelectric Materials*. Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity. 2012.
2. Marciá-Barber E. *Thermoelectric Materials. Advances and Applications*. New York Taylor & Francis Group, Pan Stanford. 2015.
3. Urban J.J., Menon A.K., Tian Z., Jain A., Hippalgaonkar K. New horizons in thermoelectric materials: Correlated electrons, organic transport, machine learning, and more. *J. Appl. Phys.* 2019. 125 (5). 180902.
4. Li C., Jiang F., Liu C., Liu P., Xu J. Present and future thermoelectric materials toward wearable energy harvesting, *Applied Materials Today*. 2019. 15 (6). P. 543 – 557.
5. Deibuk V.G. Thermodynamic stability of thin CdZnSb epitaxial films, *J. Thermoelectricity*. 2017. 1. P. 44 – 52.
6. Li X., Cai K., Gao M., Du Y., Shen S. Recent advances in flexible thermoelectric films and devices, *Nano Energy*. 2021. 89A (11). 106309.
7. Wang G., Zhang Y., Lotnyk A., Shi H., Chen C. High thermoelectric performance in ZnSb-SnTe pseudo-binary materials, *Scripta Materialia*. 2021. 194 (3) 113670.
8. Chen A.-B., Sher A. *Semiconductor Alloys: Physics and Materials Engineering*. New York, Plenum Press, 2011.
9. Stringfellow G.B. Epitaxial growth of metastable semiconductor alloys, *J. Cryst. Growth*. 2021. 564 (6). 126065.
10. Landau L.D., and Lifshitz E.M. *Theory of Elasticity, Course of Theoretical Physics*, Vol. 7. London, Elsevier, 2005.
11. Zhang Y., Sun J., Shuai J., Tang X., Tan G. Lead-free SnTe-based compounds as advanced thermoelectrics, *Materials Today Physics*. 2021. 19 (7). 100405.
12. Ronneberger I., Zanolli Z., Wuttig M., Mazzarello R. Changes of Structure and Bonding with Thickness in Chalcogenide Thin Films, *Adv. Mater.* 2020. 32 (8). 2001033.
13. Hsu S.-C., Hong J.-Y., Chen C.-L., et al. The structures and thermoelectric properties of Zn-Sb alloy films fabricated by electron beam evaporation through an ion beam assisted deposition, *Applied Surface Science*. 2021. 540 (2). 148264.

14. Sarkar P., Pandey J., Ansar H.S. et al., Environment friendly SnTe thermoelectrics: Material to device, *AIP Conf. Proc.* 2020. 2265(11). 030628.
15. Beanland R., Dunstan D.J. & Goodhew P.J. Plastic relaxation and relaxed buffer layers for semiconductor epitaxy, *Advances in Physics*. 1996. 45(1). P. 87 – 146.
16. Dunstan D.J. Critical Thickness Theory Applied to Micromechanical Testing, *Adv. Eng. Mater.*, 2012. 14(3). P. 942 – 947.
17. Liu M., Ruan H., Zhang L., et al, Effects of misfit dislocation and film-thickness on the residual stresses in epitaxial thin film systems: Experimental analysis and modeling, *Journal of Materials Research*. 2012. 27 (11). P. 2737 – 2745.
18. The Materials Project. <https://next-gen.materialsproject.org/> (accessed January 11, 2024)
19. Yazawa K., Bahk J.-H., Shakouri A. *Thermoelectric Energy Conversion Devices and Systems. WSPC Series in Advanced Integration and Packing*. Singapore, World Scientific, 2021.
20. Ohkubo I., Murata M., Lima M.S.L., et al. Miniaturized in-plane π -type thermoelectric device composed of a II-IV semiconductor thin film prepared by microfabrication, *Materials Today Energy*. 2022. 28 (1). 101075.

Надійшла до редакції: 10.01.2023.

Deibuk V.G., DSc. (Phys-Math), professor^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1 Nauky str.,
Chernivtsi, 58029, Ukraine;

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine
e-mail: v.deibuk@chnu.edu.ua

PHASE STABILITY OF THERMOELECTRIC ZnSb-SnTe THIN FILMS

The article theoretically studies the phase stability of thin films of pseudobinary semiconductor alloys ZnSb-SnTe. The obtained $T-x$ phase diagrams made it possible to predict the existence of a wide miscibility gap. Taking into account small internal stresses and the influence of the quartz substrate did not lead to significant changes in the phase diagram depending on the film thickness. It has been shown that spinodal decomposition processes caused by annealing at $T = 225^\circ\text{C}$ in $(\text{ZnSb})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ alloys at $x = 0.27$ lead to microstructural evolution with the formation of precipitates of the SnSb metal phase. This fact is in good agreement with the experimental studies of the thin films considered and is the reason for the sharp increase in the power factor to $3383 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 300°C . The described recrystallization processes are the main mechanism for the high thermoelectric characteristics of this material. Bibl. 20, Fig. 3.

Key words: thin films, thermoelectric materials, spinodal decomposition, phase stability.

References

1. Anatyshuk L.I. and Vikhor L.N. *Thermoelectricity, vol. 4 Functionally Graded Thermoelectric Materials*. Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity. 2012.
2. Marciá-Barber E. *Thermoelectric Materials. Advances and Applications*. New York Taylor &

- Francis Group, Pan Stanford. 2015.
3. Urban J.J., Menon A.K., Tian Z., Jain A., Hippalgaonkar K. New horizons in thermoelectric materials: Correlated electrons, organic transport, machine learning, and more. *J. Appl. Phys.* 2019. 125 (5). 180902.
 4. Li C., Jiang F., Liu C., Liu P., Xu J. Present and future thermoelectric materials toward wearable energy harvesting, *Applied Materials Today*. 2019. 15(6). P. 543 – 557.
 5. Deibuk V.G. Thermodynamic stability of thin CdZnSb epitaxial films, *J. Thermoelectricity*. 2017. 1. P. 44 – 52.
 6. Li X., Cai K., Gao M., Du Y., Shen S. Recent advances in flexible thermoelectric films and devices, *Nano Energy*. 2021. 89A(11). 106309.
 7. Wang G., Zhang Y., Lotnyk A., Shi H., Chen C. High thermoelectric performance in ZnSb-SnTe pseudo-binary materials, *Scripta Materialia*. 2021. 194(3) 113670.
 8. Chen A.-B., Sher A. *Semiconductor Alloys: Physics and Materials Engineering*. New York, Plenum Press, 2011.
 9. Stringfellow G.B. Epitaxial growth of metastable semiconductor alloys, *J. Cryst. Growth*. 2021. 564(6). 126065.
 10. Landau L.D., and Lifshitz E.M. *Theory of Elasticity, Course of Theoretical Physics*, Vol. 7. London, Elsevier, 2005.
 11. Zhang Y., Sun J., Shuai J., Tang X., Tan G. Lead-free SnTe-based compounds as advanced thermoelectrics, *Materials Today Physics*. 2021. 19 (7). 100405.
 12. Ronneberger I., Zanolli Z., Wuttig M., Mazzarello R. Changes of Structure and Bonding with Thickness in Chalcogenide Thin Films, *Adv. Mater.* 2020. 32 (8). 2001033.
 13. Hsu S.-C., Hong J.-Y., Chen C.-L., et al. The structures and thermoelectric properties of Zn-Sb alloy films fabricated by electron beam evaporation through an ion beam assisted deposition, *Applied Surface Science*. 2021. 540 (2). 148264.
 14. Sarkar P., Pandey J., Ansar H.S. et al., Environment friendly SnTe thermoelectrics: Material to device, *AIP Conf. Proc.* 2020. 2265 (11). 030628.
 15. Beanland R., Dunstan D.J. & Goodhew P.J. Plastic relaxation and relaxed buffer layers for semiconductor epitaxy, *Advances in Physics*. 1996. 45(1). P. 87 – 146.
 16. Dunstan D.J. Critical Thickness Theory Applied to Micromechanical Testing, *Adv. Eng. Mater.*, 2012. 14 (3). P. 942 – 947.
 17. Liu M., Ruan H., Zhang L., et al, Effects of misfit dislocation and film-thickness on the residual stresses in epitaxial thin film systems: Experimental analysis and modeling, *Journal of Materials Research*. 2012. 27(11). P. 2737 – 2745.
 18. The Materials Project. <https://next-gen.materialsproject.org/> (accessed January 11, 2024)
 19. Yazawa K., Bahk J.-H., Shakouri A. *Thermoelectric Energy Conversion Devices and Systems. WSPC Series in Advanced Integration and Packing*. Singapore, World Scientific, 2021.
 20. Ohkubo I., Murata M., Lima M.S.L., et al. Miniaturized in-plane π -type thermoelectric device composed of a II – IV semiconductor thin film prepared by microfabrication, *Materials Today Energy*. 2022. 28 (1). 101075.

Submitted: 10.01.2023.